

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-173025

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/032
A61K 7/06
A61K 7/11

(21)Application number : 06-196765

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 22.08.1994

(72)Inventor : MYRIAM MELLUL
BERTRAND PIOT

(30)Priority

Priority number : 93 9310160 Priority date : 20.08.1993 Priority country : FR

(54) COSMETIC COMPOSITION CONTAINING WAX MICRODISPERSION COMPRISING LIPOPHILLIC
ORGANOFLUORO COMPOUND AS BASE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cosmetic composition capable of imparting gross, good curl and softness to eyelash and imparting volume feeling and good shape retaining property of hair style to hair by applying to makeup of eyelash or care of washed hair.

CONSTITUTION: This cosmetic composition comprises at least one kind of wax, hydrophobic hydrofluorocarbon organic compound of particles, in which a ratio of F atom in total of F atom and H atom is $\geq 10\%$ and $\geq 90\%$, especially 30-60%, being solid until a temperature equal to at least 30° C. The content of wax in the composition is 1-40 wt.%, especially 5-30 wt.% and the content of lipophobic hydrofluorocarbon organic compound is 5-50 wt.%, especially 10-30 wt.% based on total weight of the wax. A wax having 50-100° C melting point is preferably used as the wax and carnauba wax, candelilla wax or esparto wax is especially preferable as the wax.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2766783

[Date of registration] 03.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right] 03.04.2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173025

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	C			
	N			
7/02				
7/032				
7/06				

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-196765	(71) 出願人	592163240 ロレアル フランス国. 75008・パリ. リュ・ロイアル. 14
(22) 出願日	平成6年(1994)8月22日	(72) 発明者	ミリアン・メルル フランス国. 94240・レイ・レ・ローズ. アレー・デユ・バルク・ド・ラ・ピエブル. 17
(31) 優先権主張番号	9 3 1 0 1 6 0	(72) 発明者	ベルトラン・ピオー フランス国. 92250・ラ・ガレーヌーコロ ンブ. リュ・ド・トランスパール. 13
(32) 優先日	1993年8月20日	(74) 代理人	弁理士 八木田 茂 (外1名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 親油性の有機フッ素化合物を含有するワックスの微細分散物を基剤とする化粧料組成物

(57) 【要約】

【目的】 少なくとも1種のワックスを含有し且つ少なくとも30℃に等しい温度まで固体である粒子の水性微細分散物を含有する化粧料組成物又は化粧料組成物担体が提供される。

【構成】 前記の粒子は更に、ハイドロフルオロカーボン有機化合物の分子中の炭素原子に結合したフッ素原子及び水素原子の総数に関してフッ素原子の個数の割合が少なくとも10%に等しく且つ90%より多くないような親油性のハイドロフルオロカーボン有機化合物を含有している。前記の組成物は特にまつげのメーキャップ又は毛髪の手入れに施用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のワックスを含有し且つ少なくとも30℃に等しい温度まで固体である粒子の水性微細分散物よりなる化粧料組成物又は化粧料組成物担体において、前記の粒子は更に、ハイドロフルオロカーボン化合物の分子中の炭素原子に結合したフッ素原子及び水素原子の総数に関してフッ素原子の個数の割合が少なくとも10%に等しく且つ90%より多くないように親油性のハイドロフルオロカーボン有機化合物を含有することを特徴とする化粧料組成物又は化粧料組成物担体。 * 10

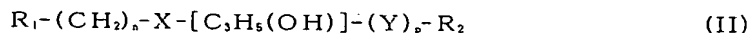


(式中 R_F は少なくとも4個の炭素原子を有するフッ素化有機基を表わし、

R_H は非フッ素炭化水素基を表わし但し該炭化水素基は1個又はそれ以上の異原子又は異原子団で随意に置換されているか及び/又はこれらを随意に含有しており、 A は二価、三価又は四価の結合基を表わし、

x は1、2又は3であり、 y は0又は1であり、 z は0、1、2又は3であり、但し y が0以外である時は $(x+z)$ の合計は結合基 A の原子価に等しく、各々の基 R_F 及び R_H はその時共有結合を介して A に結合しており、 $y=0$ である時は $x=z=1$ であり、基 R_F 及び R_H はその時共有結合によって互いに結合しており、 z が0に等しい時は y は0以外であるものとする) に相当する請求項1～4の何れかに記載の組成物。

【請求項6】 R_F は場合によっては不飽和の脂肪族又は芳香族フルオロカーボン基であり、1個又はそれ以上の異原子又は異原子団を含有でき及び/又はフッ素以外※

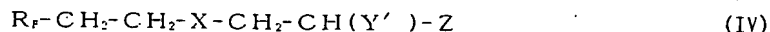


(式中 R_1 は4～20個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基を表わし、

R_2 は C_{1-22} アルキル、 C_{6-10} アリール又は C_{7-15} アラルキル基を表わし、

X 及び Y は個々に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ から選んだ基を表わし、

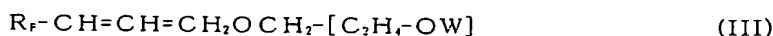
n は0、1、2、3又は4であり、



(式中 R_F は4～20個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基であり、

X は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ であり、

Y' は OH を表わしその時 Z は $-C_6H_5$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 又は $CH_2O-COCH_3$ を表わすか又は Y' は $-CH_2OH$ を表わし Z は

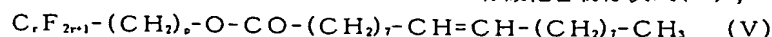


(式中 C_2H_4-OH は $-CHOH-CH_2OH$ 又は $-CHW-CH_2OH$ を表わし、

W は $-OR-$ 、 $-SR-$ 、 $-COOR-$ 、 $-OC_6H_5$ 又は $-O-C_6H_5-R''$ を表わし、

R は C_{1-18} アルキル基を表わし、

R'' はオルト又はパラ位にある $-CH_3$ 又は $-OH$ を表わし、 ◆



(式中 r は6又は8に等しい整数であり、 p は1又は2

* 【請求項2】 前記の割合は10～80%の範囲内にあり、特に30～60%の範囲内にある請求項1記載の組成物。

【請求項3】 組成物に存在するワックスの全重量に関して5～50重量%、特に10～30重量%の親油性ハイドロフルオロカーボン有機化合物を含有する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 1～40重量%、特に5～30重量%のワックスを含有する請求項1～3の何れかに記載の組成物。

【請求項5】 親油性のハイドロフルオロカーボン有機化合物は次式(I)；



※の1個又はそれ以上のハロゲン原子で置換でき、但し R_F に存在するハロゲンの総数に関してフッ素原子の個数の割合(%)は75%以下ではないものとする請求項1～5の何れかに記載の組成物。

【請求項7】 R_F は4～22個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基を表わす請求項5記載の組成物。

【請求項8】 結合基 A は炭素(四価)、 $-CH$ 基(三価)、窒素(三価)、 $-CO=N$ -基(三価)、 $-SO_2N$ -基(三価)、 $PO-(O)_3$ -基(三価)又は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-CO-NH-$ から選んだ二価の基から選択される請求項5～7の何れかに記載の組成物。

【請求項9】 R_H は場合によっては不飽和の C_{1-22} アルキル基、 C_{6-10} アシル基又は C_{7-15} アラルキル基を表わす請求項5～8の何れかに記載の組成物。

【請求項10】 前記の親油性ハイドロフルオロカーボン有機化合物は次式(II)；

★ p は0又は1であり、

$C_6H_5(OH)$ は基 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2OH)-CH_2$ 及び $-CH(CH_2OH)-$ の1つを表わし、但し X 及び Y は同時には $-SO-$ 又は $-SO_2-$ を表わし得ないものとする) に相当する請求項1～9の何れかに記載の組成物。

【請求項11】 前記の親油性ハイドロフルオロカーボン有機化合物は次式(IV)；

☆の時 $-O-COCH_3$ を表わす) に相当する請求項1～9の何れかに記載の組成物。

40 【請求項12】 前記の親油性ハイドロフルオロカーボン有機化合物は次式(III)；

◆ R_F は4～20個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基を表わす) に相当する請求項1～9の何れかに記載の組成物。

【請求項13】 前記の親油性ハイドロフルオロカーボン有機化合物は次式(V)；

である) に相当する請求項1～9の何れかに記載の組成

物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はワックス粒子と少なくとも1種の親油性有機フッ素化合物との水性分散物よりなる組成物に関し、該分散物は少なくとも1種のワックスの水性微細分散物である。かかる組成物は特に化粧料組成物として有用である。

【0002】

【従来の技術及び問題点】美容上古来から使用されているワックスは、室温(21℃)で固体であって水に不溶で油類に可溶であって撥水性のフィルムを形成し得る天然(動物又は植物)又は合成物質であることは知られている。ワックスの定義及び美容上それらの使用に関しては、P. D. DorganのDrug and Cosmetic Industry (1983)、30~33頁及びHandbook of Cosmetic Science, H. W. Hibbot編、Pergamon Press, Oxford(1963) 60頁を挙げ得る。毛髪の手入れ製剤においては、最も代表的な使用はヘアボマードと呼ばれる半固体制剤又は固体のブリリアンチンとして使用される。かかる組成物においては、ワックスは特に多量の種々の油類と混合して使用される；例えばE. W. Flickの“Cosmetic and Toiletry Formulations” Noyes Publication編、米国(1984) 271~288頁参照。

【0003】更には、若干の油と共に微細エマルジョン(microemulsion)が得られ、若干のワックスと共に微細分散物(microdispersion)が得られ、これらは安定であって懸濁した粒子が凝集又は沈降することなく水で無制限に希釈し得ることは知られている。ワックスの微細分散物は、表面活性剤の存在下に及び場合によっては水の一部分の存在下にワックスを溶解し続いて攪拌しながら温水を徐々に添加することにより得られる。油中水型エマルジョンが中間に生成され、続いて相反転により水中油型エマルジョンが最後に得られる。冷却すると、固体のコロイド状ワックス粒子の安定な微細分散物が得られる；例えば“Microemulsions Theory and Practice” L. M. Brinches編、Academic Press (1977) 21~32頁参照。

【0004】ワックスの微細な分散物は例えば皮革物品、床仕上材(特にプラスチック製)又は家具用の仕上剤(自己艶出し製品)として使用でき、あるいは別法として繊維の状態調整剤として使用できる。

【0005】欧州特許出願公開EP-A-394, 078、EP-A-446, 094及びEP-A-477, 053においては、毛髪に施用するように意図されたワックスの微細分散物が記載されている。

【0006】これらのワックスの微細分散物は施用後には、或る硬さを有するロウ被膜(フィルム)を与える。ロウフィルムにより良い塑性を付与するためにはこれらの硬さ特性が改良されるのが望ましい。

【0007】ワックスの微細分散物に親油性の炭化水素基剤の有機フッ素化合物を添加するとワックスの微細粒子を可塑性させ得ることが見出された。

【0008】即ち、或る種の親油性有機フッ素化合物を添加した後には、ワックスの水性微細分散物を基剤とする組成物は良好なフィルム形成特性と塑性特性とを有することが見出され、該組成物は特にまつげ、毛髪及び紡織繊維に施用するのに及び皮革、床仕上材又は家具に施用するのに有利であると判明し、これによって得られた艶出効果は改良され且つ長期持続性である。

【0009】過フッ素化親油性有機フッ素化合物はロウの微細分散物とは相溶性でない(ロウとの均質な固体微細粒子を与えない)故に、驚くべきことは部分的にフッ素化した親油性の有機フッ素化合物はワックスの微細エマルジョンと相溶性であり、前記の如く該微細エマルジョンの特性を改良することが見出された。

【0010】本発明の実施態様の1つとして、本発明の要旨はそれ故少なくとも1種のロウと少なくとも1種の親油性有機フッ素化合物とを含有する粒子の水性微細分散物よりなる組成物、特に化粧料組成物又は化粧料組成物担体を提供する。

【0011】本発明の組成物は過フッ素化有機フッ素化合物を含有しない。

【0012】

【問題点を解決するための手段】本発明の要旨は特に、少なくとも1種のワックスを含有し且つ少なくとも30℃に等しい温度まで固体である粒子の水性微細分散物よりなる組成物において、前記の粒子は更に、ハイドロフルオロカーボン化合物の分子中の炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子との総数に関してフッ素原子の個数の割合が少なくとも10%に等しく且つ90%より多くないように親油性のハイドロフルオロカーボン有機化合物を含有することを特徴とする組成物を提供する。

【0013】ワックスの微細分散物の粒子は平均寸法が1μm以下であり、好ましくは0.5μm以下である。

【0014】これらの粒子はワックス又はワックスの混合物と親油性の炭化水素基剤の有機フッ素化合物とより本質的になる。微細分散物の粒子は更に余り多くない割合で、以下に明記される如く油状又はペースト状脂肪添加剤、1種又はそれ以上の表面活性剤及び1種又はそれ以上の普通の脂溶性活性成分を含有できる。

【0015】前記の組成物は一般に1~40重量%のワックス、特に5~30重量%のワックスと十分な量の少なくとも1種の乳化剤とを含有する。乳化剤の量は前述の如きワックスの微細分散物が得られるに十分な量である。この十分量は各々の場合に定常実験により測定できる。

【0016】ワックス又はワックスの混合物の融点は50~100℃であるのが好ましい。

【0017】ワックス又はワックス混合物を構成するワックス類は、特にカルナバロウ、カンデリラロウ及びエ

スパルトロウ及びこれらの組合せから選択される。

【0018】前記のワックスに加えて、ワックスの混合物はまた次の成分のワックス又は一群のワックスの1種又はそれ以上も含有できる；

—パラフィンロウ；

—オゾケライト；

—植物ロウ例えばオリーブ樹のワックス、米ロウ、水添ジョジョバロウ又は無水の花ロウ例えばBertin社（フランス）によって市販の黒スグリ花の精油ワックス；

—動物ロウ例えば蜜ロウ又は改質蜜ロウ（セラベリーナ）；

—他のワックス又はワックス状原料；海産ロウ例えば記号M82としてSophim社によって市販される海産ロウ、天然又は合成セラミド又はポリエチレンワックス。

【0019】植物ロウのカルナバロウ（*Copernicia cerifera*から抽出した）、カンデリラロウ（*Euphorbia cerifera*及び*Pedilantus pavonis*から抽出した）及びエスパルトロウ（*Stipa tenacissima*から抽出した）は市販の製品である。セラミドは角質層の角膜間細胞空間を構成する主な脂質である。セラミドはDowningによりScience (1982)、18巻、1261~1262頁に特に記載されている。合成同族体も知られており、例えばCosmind社により市販されるH03セラミドも知られている。ワックスの混合物においては、カルナバ及び／又はカンデリラ及び／又はエスパルトロウは、ワックスの混合物の全重量に関して少なくとも20重量%、特に少なくとも50重量%を表わすのが好ましい。

【0020】本発明の組成物の微細粒子において、ワックス及び親油性の有機フッ素化合物は均質な混合物を形成し、該有機フッ素化合物はワックスに可溶性である。本発明の組成物においては、親油性有機化合物はワックスの全重量に関して5~50重量%特に10~30重量%の割合で一般に存在する。

【0021】或る化合物が疎水性であるならば即ち水に不溶であり、普通の脂質と混和性特に前述したワックスと混和性であるならば、該化合物はここでは親油性と考えられる。特に親油性の有機フッ素化合物は少なくとも10重量%の程度までカルナバロウと混和性である化合物から選択できる。

【0022】ワックス又はワックスの混合物は前述したワックスに加えて、少なくとも1種の別のワックス及び／又は少なくとも1種の油を含有できるが、但しワックス（類）と有機フッ素化合物と適当な場合には油との混合物は約50℃の温度まで固体でなければならずしかも10℃以下の温度で熔融せねばならないこととする。

(R_f), (A), (R_n),

（式中R_fは少なくとも4個の炭素原子を有するフッ素化有機基を表わし、R_nは非フッ素化炭化水素基を表わし但し該炭化水素基は1個又はそれ以上の異原子又は異原子団で随意に置換されているか及び／又はこれらを随

*【0023】それ故ワックスの混合物は1種又はそれ以上の脂肪（油状又はペースト状）添加剤と混合させ得る。該添加剤として次の成分を挙げ得るが、これに限定することを意味するものではない；

—植物油例えばヒマワリ油、ジョジョバ油等、

—鉱物油例えば流動パラフィン、

—特に0.65~100,000センチストークの間（即ち0.65×10⁻⁶~0.1m²/秒の間）好ましくは5~5,000センチストークの間（即ち5×10⁻⁶~5×10⁻³m²/秒の間）にある

粘度の流体シリコン油、

—石油ゼリー、

—ラノリン。

【0024】油（類）及び／又はペースト状脂肪添加剤の混合物はワックス（類）の重量の30重量%まで（好ましくはせいぜい10重量%）を表わし得る。

【0025】更に、微粒子のワックス相中に脂溶性の活性成分を装入することができる。

【0026】脂溶性活性成分が存在する時は、脂溶性の成分の1つ又は複数微細粒子の重量のせいぜい30%、好ましくはせいぜい10%を表わす。

【0027】脂溶性成分としては、例えば化粧品組成物の場合には次の成分を挙げ得る；

—UV遮光剤、

—脂溶性ビタミン類、

—抗炎症剤例えばβ-グリシルシチレン酸、

—脂溶性植物エキス。

【0028】本発明の組成物で使用し得る有機フッ素化合物は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されている炭化水素骨格を主として含有する化学構造を有する。前記の炭化水素骨格は更に1個又はそれ以上の異原子と1個又はそれ以上の官能基とを含有できる。

【0029】炭化水素を基質とする有機フッ素化合物の分子について、フッ素原子による水素原子の置換の程度は次の割合の形で定義される；

フッ素原子の個数／（フッ素原子の個数+水素原子の個数）

（但し分子骨格の炭素原子に結合した水素原子のみを当該測定に考慮する）。

【0030】本発明で用いた有機フッ素化合物について、この置換の割合は90%を越えず、一般に10~80%である。この割合は30%以上で60%以下であるのが好ましい。

【0031】本発明の組成物で用いた有機フッ素化合物は特に次式；

(I)

意に含有しており、Aは二価、三価又は四価の結合基を表わし、xは1、2又は3であり、yは0又は1であり、zは0、1、2又は3であり、但しyが0以外である時は（x+z）の合計は結合基Aの原子価に等しく各

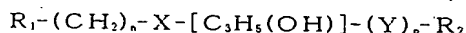
々の基 R_1 及び R_2 はその時共有結合を介してAに結合しており、 $y=0$ である時は $x=z=1$ であり、基 R_1 及び R_2 はその時共有結合によって互いに結合しており、 z が0に等しい時は y は0以外であるものとする)に相当する化合物である。

【0032】前記の定義において、異原子は特に-O-又は-S-を表わし；異原子団は例えば-SO-又は-SO₂-基又は-N(R')-基(但しR'は特に水素、アルキル又はアラルキル基である)である。

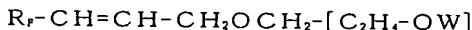
【0033】有機フッ素化合物のうちで、次の特徴の1つ又はそれ以上を有する化合物を特に挙げ得る；

a) R_1 は、1個又はそれ以上の異原子又は異原子団を含有でき及び/又はフッ素以外の1個又はそれ以上のハロゲン原子で置換できる場合によっては不飽和の脂肪族又は芳香族フルオロカーボン基であり、但し R_1 に存在するハロゲン原子の総数に関してフッ素原子の個数の割合(%)は75%以下でないものとする；

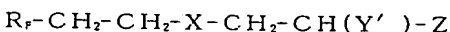
b) R_1 は4~22個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり；



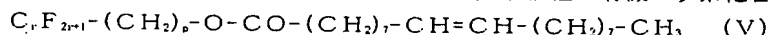
(式中 R_1 は4~20個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基を表わし、 R_2 は C_{1-22} アルキル、 C_{6-10} アリール又は C_{7-15} アラルキル基を表わし、X及びYは個々に-O-、-S-、-SO-、-SO₂-から選んだ基を表わし、 n は0~4であり、 p は0又は1であり、 $C_3H_5(OH)$ は基-CH₂CH(O)CH₂-、-CH(CH₂OH)-CH₂及び-CH₂-CH(CH₂OH)-の1つを



(式中 C_2H_4-OW は-CHOH-CH₂W又は-CHW-CH₂OHを表わし、Wは-OR-、-SR-、-COOR-、-OC₂H₅又は-O-C₂H₄-R''を表わし、Rは1~18個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R''はオルト又はパラ位にある-CH₃又は-OHを表わし、 R_1 は4~20個の炭素原子を有する過フッ素化ア



(式中 R_1 は4~20個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基であり、Xは-O-、-S-、-SO-又は-SO₂-を表わし、Y'はOHを表わし、Zはその時-C₆H₅、-CH₃、-CH₂OH、-CH₂O-COCH₃を表わし、あるいはY'は-CH₂OHを表わす



(式中 r は6又は8であり、 p は1又は2である)に相当する。

【0035】これらの化合物のうちでは、日本油脂株式会社によってNofable F0の名称で市販される化合物を挙げ得る；

j) 親油性の有機フッ素化合物は次式；



(式中 r は6又は8であり、 v は12~16で変化する整数である)に相当し；これらの化合物はM. NapoliによりIX European Symposium of Fluorine Chemistry (1989)に記載されている；

k) 親油性の有機フッ素化合物は日本特許公開JP-63-00

* c) 結合基Aは炭素(四価)、CH基(三価)、窒素(三価)、-CO-N=基(三価)、-SO₂N=基(三価)、PO-(O)₂-基(三価)あるいは-CH₂-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-及び-CO-NH-から選んだ二価の基から選択される。前記の如くAの原子価の定義は式(I)の化合物中のAとの化学結合によって形成される構造を制限するものでないことに注目すべきであり；例えばCH基は3個の一重共有結合を介して結合した基であることができあるいは一重結合と二重結合を介して(即ち-CH=型の基)結合した基であり得る；

d) R_2 は飽和又は不飽和の C_{1-22} 脂肪族基特にアルキル基、 C_{6-10} アリール基又は C_{7-15} アラルキル基を表わし、これらの基は前述の如き異原子又は異原子団で随意に置換されるか及び/又は中断されている；

e) 基 R_1 及び/又は R_2 は、アルコール、チオール、カルボニル官能基、カルボン酸、エステル、アミン、エチミン、アミド、スルホンアミド、スルホキシド、ホスフェート等の如き官能基を担持するように置換できる；

f) 親油性有機フッ素化合物は次式(II)；



※表わし、但しX及びYは同時には-SO-又は-SO₂-を表わし得ない)に相当する

かかる化合物は特に国際特許出願W0-93/11103及び欧州特許出願EP-166,696に記載されている；

g) 有機フッ素化合物は次式(III)；



★ルキル基を表わす)に相当する

これらの化合物は特にドイツ特許DE-2,052,079に記載されている；

h) 親油性の有機フッ素化合物は次式(IV)；



☆し、Zはその時-O-COCH₃を表わす)に相当する。

【0034】これらの化合物は特に米国特許US-3,952,066に記載されている；

i) 親油性の有機フッ素化合物は次式(V)；

2916に記載された化合物からも選択でき、該化合物はパーフルオロカーボン基と炭化水素基とを有し、炭素原子の総数は10~30であり、炭化水素基の炭素原子の個数はパーフルオロカーボン基の炭素原子の個数の2倍に等しいか又はそれより多い。

【0036】ワックスの微細分散物を製造するのに乳化剤として表面活性剤を使用することは知られている。微細分散物の製造は既知の要領でアニオン系、カチオン系及び/又は非イオン系表面活性剤を用いて行ない得る。

【0037】組成物に存在する表面活性剤の量は、ワックスと有機フッ素化合物との混合物の安定な微細分散物を形成させ得るに少なくとも十分な量である。この量は

各々の場合に定常実験により測定できる。

【0038】最終的に得られる組成物中の表面活性剤1種以上の重量%は一般に0.01~大体25%であり、特に0.1~10%で変動できる。

【0039】1種以上のワックス/1種以上の乳化剤の重量比は例えば1~30の範囲で特に2~10の範囲で変化できる。

【0040】使用したアニオン系表面活性剤は、特に脂肪酸の塩（例えばアルカリ金属塩又は有機酸例えばアミン塩）、例えば12~16個の炭素原子を有する随意に不飽和の前記脂肪酸、又は12~18個の炭素原子を有するアルキル硫酸及びアルキルスルホン酸又はアルキル連鎖が6~18個の炭素原子を含有するアルキルアリアルスルホン酸のアルカリ金属塩又は有機塩基との塩である。脂肪族連鎖が6~20個の炭素原子を含有し且つポリアルコキシ連鎖が1~30個のオキシアルキレン単位特にオキシエチレン、オキシプロピレン又はオキシブチレン単位を含有するポリアルコキシ化脂肪アルコール及びアルキルフェノールのエーテルサルフェート特に硫酸化生成物も挙げ得る。

【0041】これらのアニオン系表面活性剤の全ては周知であり、それらの若干は市販製品である。

【0042】非イオン系表面活性剤は例えばポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化表面活性剤である。これらは特にポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化脂肪酸又は脂肪酸アミド；ポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化脂肪アルコール又はアルキルフェノール；脂肪酸とポリオールとのポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化エステル；ポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化1,2-又は1,3-アルカンジオール又は-アルケンジオール；及びポリアルコキシ化及び/又はポリグリセロール化1,2-又は1,3-アルカンジオール又は-アルケンジオールのアルキルエーテルであり；例えば随意に不飽和の脂肪酸又はアルコールは12~24個の炭素原子を有し、アルキルフェノールのアルキル連鎖は6~16個の炭素原子を有し、アルカンジオール又はアルケンジオールは9~24個の炭素原子を有し、アルキルエーテルのアルキル連鎖は4~20個の炭素原子を有し、オキシアルキレン単位又は(CH₂:CHOHCH₂O)単位の個数は2~40で変動し得る。

【0043】ポリアルコキシ化非イオン系誘導体は特にポリオキシエチレン化誘導体であり、適当な場合にはポリオキシプロピレン化誘導体である。

【0044】ポリアルコキシ化脂肪酸は市販の製品であり、特にアトラス社により商標名Myrjの下で市販の生成物である。

【0045】ポリオールがソルビトールである脂肪酸とポリオールとのポリオキシエチレン化エステルは既知の製品（アトラス社によりTweenの商標名で市販のポリソルベート及び生成物）である。ポリオールがグリセロール

である時は、商標名Tagatでゴールドシュミット社により市販される製品を使用し得る。

【0046】ポリオキシエチレン化脂肪アルコールはまた市販の製品であり、特にアトラス社によりBrijの商標名で市販される製品である。

【0047】ポリグリセロール化脂肪アルコール、ポリグリセロール化アルカンジオール又はアルケンジオール又はポリグリセロール化アルカンジオール又はアルケンジオールのアルキルエーテルは例えばフランス特許1,477,048、2,025,681、2,091,516及び2,465,780に記載された方法により又は同様な方法により製造できる。

【0048】ポリグリセロール化脂肪酸又は脂肪酸アミドは特にフランス特許1,484,723に記載されておりあるいは別の場合には市販の製品例えば商標名Plurol (Gattafosse社)又はDrempol (Stefan社)又はDecaglyn (ニコークミカル社)で市販の製品である。

【0049】他の使用可能な非イオン系表面活性剤は例えば次の成分である；

一般式： $R-NHCOOCH(CH_2OCH_2CHOHCH_2OH)_2$

（但しRは10~20個の炭素原子を有する飽和又は不飽和アルキル基を表わす）のトリグリセロールアルキルカルバメート。これらの化合物は欧州特許EP-0,420,761に記載されている；

ーラノリンアルコール、ラノリン脂肪酸又はこれらの混合物のオキシエチレン化又はプロポキシ化誘導体。

【0050】かかる表面活性剤はAmerchel社により商標名Solulanで市販されている。

【0051】カチオン系表面活性剤は特に第四級アンモニウム誘導体例えばArmak Chemicals社により市販されるArquad 16-50、Arquad 18-50、Arquad T-50、Arquad 2C-75、Ethoquad c/12及びEthoquad o/12である。

【0052】非イオン系表面活性剤の使用が好ましい。

【0053】ワックスと有機フッ素化合物との微細分散物を、ワックスと表面活性剤とを含有する自己乳化性ワックスの市販混合物と混合させることもできる。例えばカルナバロウとパラフィンロウとを含有する、Tisco社により商品名Cire Auto Lustrante OFRで市販されるワックスを非イオン系乳化剤と組合せて用いることができ、あるいはエスパルトロウを含有する、La Caresine社による商品名Cerax A.O. 28/Bで市販される自己乳化性ワックスを非イオン系乳化剤と組合せて用いることができる。これらの市販混合物によって、前記した方法により水を添加することによりワックスの微細分散物を製造し得る。

【0054】ワックスの市販されて入手し得る即時使用の微細分散物例えばDaniel Products社のSL slipaid列の製品又は別法としてCerachemie社のAquacer製品を用いることもできる。

【0055】ワックスの微細分散物は該分散物の安定性

に不利に作用することなく水で希釈し得る。それ故微細分散物は各成分の割合が単に水を添加することにより所望の値に調節し得る濃厚組成物の形を採ることができる。

【0056】本発明の組成物はフィルム（被膜）形成性重合体を含有できる。

【0057】有用なフィルム形成性重合体は特に毛髪及びまつげ用の化粧料組成物に通常用いられる重合体である。例えば該重合体は次の文献；フランス特許FR-1, 22 2, 944, FR-1, 492, 597, FR-1, 564, 110, FR-1, 580, 545, F 10 R-2, 077, 141, FR-2, 080, 759, FR-2, 137, 684, FR-2, 162, 025, FR-2, 190, 406, FR-2, 198, 719, FR-2, 265, 781, FR-2, 265, 782, FR-2, 280, 361, FR-2, 350, 834, FR-2, 357, 241, FR-2, 393, 573, FR-2, 403, 076, FR-2, 439, 798, FR-2, 529, 214, ベルギー特許、BE-208, 516, イギリス特許、GB-839, 805, 米国特許、US-2, 047, 398, US-2, 102, 113, US-2, 723, 248, US-3, 589, 978, US-3, 879, 376, US-4, 031, 307, US-4, 082, 730, US-4, 128, 631及びUS-4, 131, 576に記載された重合体である。フィルム形成性重合体は0～25重量%、特に2～15重量%の割合で組成物に存在し得る。 20

【0058】該組成物はまた標準的要領で着色した顔料又は充填剤をも含有できる。

【0059】かかる着色した顔料又は（未着色の）充填剤は十分な量で、一般には組成物の全重量に関して40重量%以下の量で存在する。真珠光沢の顔料を含めて有機又は無機顔料を使用できる。例えば、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム；カーボンブラック及びカラーインデックスに編集された種々のD及びC赤色、橙色又は黄色有機顔料；真珠光沢の顔料例えば酸化チタンで被覆した雲母；充填剤例えばタルク、雲母、澱粉、酸化亜鉛と酸化チタン、炭酸カルシウム、合成重合体の粉末（ポリエチレン、ポリアミド等）及びシリコン粉末を挙げ得る。 30

【0060】該組成物はまた他の添加剤例えば着色剤、遮光剤、増粘剤、香料、防腐剤等をも含有できる。

【0061】本発明の組成物は液体ローションの形又はわずかに増粘した又はゲル化したローションの形を採ることができる。該組成物は毛髪の手入れ施用に即ちセット用ローション、スタイル用ローションとして又は眼の 40 メーキャップ用に即ちマスカラ、アイライナーとして使用できる。

【0062】眼のメーキャップに該組成物を使用する時には、その粘度は例えば2, 5Pa. s～35Pa. sであり、好ましくは3. 5Pa. s～25Pa. sである（200rpmで10分の回転後 *

*にコントラバス粘度計を用いて測定した）。

【0063】本発明の組成物は加熱した状態で微細エマルジョンの形成によって得られる。更に詳しく言えば、これらの組成物は、ワックスが完全に溶解されるまで場合によっては一部の水の存在下にワックスの融点以上の温度に且つ100℃以上でない温度にワックスと乳化剤とを加熱し、連続水性相中にワックスの微細エマルジョンが形成されるまで前記の温度に少なくとも等しい温度に昇温させた水又は水の残部を攪拌しながら徐々に添加し、次いでエマルジョンを室温に放冷することを主たる特徴とする方法によって得られる。かくしてワックスの安定な微細分散物が得られる。

【0064】ワックスの微細粒子が大きさが1 μm以下である好ましくは500nm以下であるのに十分な量の表面活性剤の存在下に且つ攪拌しながら該方法を行なう。

【0065】有機フッ素化合物及び脂溶性成分例えばセラミドは、微細分散物の製造前にワックスに一般に添加される。

【0066】水溶性成分は微細分散物の製造に用いた水に又は最後に得られたワックスの微細分散物に添加できる。

【0067】同様な要領で、組成物中に場合によっては存在する第二の成分は状況に応じて、原料に又は最終組成物にの何れかで添加できる。

【0068】ワックスの市販の微細分散物はまた前述した如く得られた微細分散物に添加できる。

【0069】本発明の要旨はまた、前述の如き化粧料組成物を毛髪又はまつげに施用することを特徴とする化粧処置法である。この施用はそれ自体既知の要領で行なう。

【0070】本発明の要旨は更に、ワックスの水性微細分散物を包含している化粧料組成物の特性を改良するのに意図した添加剤として、ハイドロフルオロカーボン有機化合物の分子中の炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子との総数に関してフッ素原子の個数の割合が少なくとも10%に等しく且つ90%より多くないような親油性のハイドロフルオロカーボン有機化合物を使用することである。

【0071】化粧料組成物及びハイドロフルオロカーボン化合物は前述の如くであり得る。フッ素化添加剤は特に、これらの組成物を皮膚に施用した特に得られたフィルムの化粧特性及び可塑性を改良する。

【0072】本発明を例証するのに次に実施例を示す。

【0073】ワックスの微細分散物の製造例

実施例A

カルナバロウ

22. 5g

1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-3-(2"-エチルヘキシルオキシ)

-2-プロパノール

7. 5g

ゴールドシュミット社により "Tagat S" の名称で市販される

30モルのエチレンオキシドを含有するオキシエチレン化

13

14

グリセリルモノステアレート

7.5g

防腐剤

十分量

水

全体を100gにする十分量

温和な攪拌で均質化しながらワックスとフッ素化合物と
表面活性剤との混合物を90℃に加熱した。

*【0075】得られた微細エマルジョンを室温に戻し、
温度が30℃の付近にある時防腐剤を添加した。ワックス
粒子の平均直径は250nmであった。

【0074】攪拌を続行しながら、前もって90℃に加熱
した水を添加した。

*【0076】実施例B

カルナバロウ

10.0g

ラノリンアルコール及びAmarchol社により“Solulan 25”の

名称で市販される、25モルのエチレンオキシド含有の

ポリオキシエチレン化脂肪アルコールの混合物

7.5g

メチル パラーヒドロキシベンゾエート

0.3g

日本油脂により“Nofable F0”*の名称で市販される

フッ素化合物

2.5g

脱塩水

全体を100gにする十分量

実施例Aに記載された方法を用いて微細分散物を得た。

※【0078】*このフッ素化合物の式は $C_8F_{17}-(CH_2)_2-O$
 $-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ である。

【0077】ワックス粒子の平均直径は111nmであっ
た。

※【0079】実施例C

カルナバロウ

10.0g

ICI社により“Brij 58”の名称で市販される。20モルの

エチレンオキシド含有ポリオキシエチレン化セチルアルコール

2.34g

フッ素化合物“Nofable F0”

2.5g

メチル パラーヒドロキシベンゾエート

0.3g

脱塩水

全体を100gにする十分量

実施例Aに記載された方法を用いて微細分散物を得た。

★【0080】実施例D

ワックス平均粒径；118nm。

★

カルナバロウ

10.0g

臭化セチルトリメチルアンモニウム

3.79g

フッ素化合物“Nofable F0”

2.50g

メチル-p-ヒドロキシベンゾエート

0.3g

水

全体を100gにする十分量

微細分散物は実施例Aに記載した如く得られた。平均粒

☆【0081】実施例E

径；96nm。

☆

カルナバロウ

18.0g

“Tagat S”

7.5g

メチル-p-ヒドロキシベンゾエート

0.2g

1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-2-デカノール

12.0g

水

全体を100gにする十分量

微細分散物は実施例Aの方法により製造した。平均粒

◆【0082】実施例F

径；250nm。

◆40

カルナバロウ

18.0g

“Tagat S”

7.5g

メチル-p-ヒドロキシベンゾエート

0.2g

1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-2-ヘキサノール

12.0g

水

全体を100gにする十分量

微細分散物は実施例Aの方法により製造した。平均粒

本例においては、過フッ素化した化合物を有機フッ素剤
として用いた。

径；195nm。

【0083】実施例G (比較例)

【0084】

カルナバロウ

10.0g

“Solulan 25”

7.5g

15

16

メチル-p-ヒドロキシベンゾエート

0.3g

Ausimont-Mousanto社により“HC 25”の名称で市販

されるパーフルオロポリ(メチルイソプロピルエーテル)

2.5g

脱塩水

全体を100gにする十分量

実施例Aの方法により製造した微細分散物は安定ではなく、それ自体特に相分離を示す。

*有機フッ素剤を含有せず、次の組成を有する微細エマルジョンを製造した；

【0085】実施例H(比較例)

*

カルナバロウ

30g

“Tagat S”

7.5g

防腐剤

十分量

水

全体を100gにする十分量

実施例Aに記載した方法により微細分散物を得た。粒径；160nm。

※【0086】実施例I

※

カルナバロウ

21g

パラフィンロウ

3g

1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-3-(2"-エチルヘキシルオキシ)

-2-プロパノール

6g

“Tagat S”

7.5g

防腐剤

十分量

水

全体を100gにする十分量

実施例Aの方法により微細分散物を製造した。平均粒径；380nm。

★【0087】実施例J

★

カルナバロウ

19g

Jan Dekker社により“Cerabellina”の名称で市販される

改質蜜ロウ

3g

1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-3-(2"-エチルヘキシルオキシ)

-2-プロパノール

8g

“Tagat S”

7.5g

水

全体を100gにする十分量

実施例Aの方法により微細分散物を製造した。平均粒子；250nm。

☆攪拌しなから、処方物に存在する1種以上の重合体をワックスの微細分散物に配合して均質な製剤を得た。次いで顔料を分散させた。かくして得られた処方物を粉碎し得る。

【0088】眼のメーキャップ組成物の実施例

実施例1~4の方法

ワックスの最初の微細分散物の2-工程希釈法を用いた。

【0090】実施例1

【0089】室温で、水の場合によっては添加しながら☆

次の組成物を製造した；

実施例Aによるワックスの微細分散物

89.5g

黒色酸化鉄

5g

Amerchol社により“Cellosize QP 4400M”の名称で市販

されるヒドロキシエチルセルロース

1g

アラビアゴム

1.5g

パンテノール

1.0g

NaOH

pH7にする必要量

水

2.0g

この組成物をマスカラとしてまつげに施用した。施用す

◆性とを有することが見られる。

ると、まつげは光沢があり、良好なカールと良好な柔軟◆

【0091】実施例2

実施例Eによるワックスの微細分散物

86g

黒色酸化鉄

6g

グリセロール

3g

BASF社により“Laviskol K90”の名称で市販される

ポリビニルピロリドン

4g

17

ポリ (ナトリウム メタクリレート)

NaOH

このマスカラ組成物をまつげに施用した。施用すると、
まつげは光沢がありしかも良好なカールと良好な柔軟性
とを有することが見られる。

*

18

1g

pH7にする必要量

* 【0092】 実施例3及び4 (比較例)

次の組成物のマスカラを製造した (内容物は g で示
す) ;

実施例 3

実施例 4

実施例 A によるワックスの微細分散物

88.5

実施例 H によるワックスの微細分散物

88.5

黒色酸化鉄

5.0

5.0

アラビアゴム

3.0

3.0

"Cellosize QP 4400M"

0.5

0.5

ポリビニルピロリドン ("Laviskol K90" BASF社)

1.0

1.0

Akzo社により "Leogard GP" の名称で市販される

ポリコーターニウム-10 (CTFA名)

2

2

NaOH

pH7にする必要量

10名の使用者に、その組成物が知られていない実施例 3
及び 4 のマスカラを使用するように依頼し、これらのマ
スカラの特性又は欠陥に関して意見を述べた。実施例 4
のマスカラは全ての使用者によりまつげを余りにも強固
に硬くさせると考えられ、然るに実施例 3 のマスカラを※20

※まつげを正常に硬くさせると考えられる。

【0093】 実施例 5 スタイリングムース

次の組成を有するエアロゾルのスタイリングムースを製
造した ;

実施例 A のワックスの微細分散物

22.22g

エビクロロヒドリンで架橋させ、トリメチルアミンで

第四級化されしかもユニオンカーバイド社から "J. R. 400"

の名称で市販されるヒドロキシエチルセルロース

0.5g

Sutton Labs社により "Germell II" の名称で市販される

ジアゾリジニル尿素

0.1g

水

全体を100gにする十分量

NaOH

pH5.5にする必要量

得られた組成物90gを、浸漬管なしでエアロゾルカンに
装入した。弁を取付け、容器を気密に密閉し、10gのブ
タン/イソブタン/プロパン噴射剤混合物を次いで装入
した。容器中の圧力は3.2バールである。1バールは10⁵
Paの圧力に相当することが思い出されるであろう。

★ 【0094】 得られタスタイリングムースを施用して毛
髪を湿らせた。乾燥後には毛髪は量感 (bady) を有し、
ヘアースタイルの良好な形状保留性が見られた。

【0095】 実施例 6

次の組成のマスカラを製造した ;

実施例 B によるワックスの微細分散物

93.0g

カーボンブラック

5.0g

ヒドロキシプロピルキトサン

0.2g

Amerchol社により "Cellosize QP 4400M" の名称で市販される

ヒドロキシエチルセルロース

1.3g

α-ビスアボロール (Bisabolol)

0.5g

まつげに施用した時、この組成物は満足の光沢とカール☆

☆と柔軟性とをまつげに与えた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/11